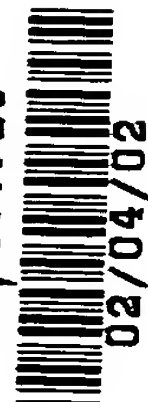


日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC978 U.S. PRO
10/066920



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-045120

出 願 人

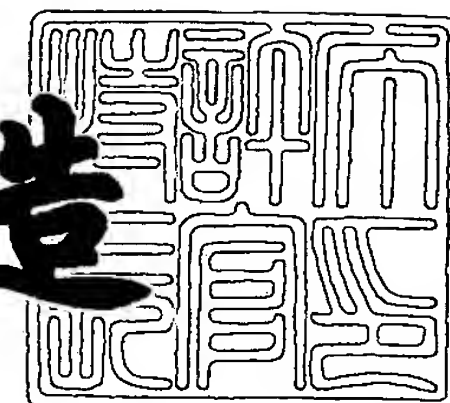
Applicant(s):

株式会社村田製作所

2001年12月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3110710

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-2013036

【提出日】 平成13年 2月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C30B 13/00

C30B 29/00

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号 株式会社村田
製作所内

【氏名】 関島 雄徳

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号 株式会社村田
製作所内

【氏名】 下方 幹生

【特許出願人】

【識別番号】 000006231

【氏名又は名称】 株式会社村田製作所

【代理人】

【識別番号】 100079577

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡田 全啓

【電話番号】 06-6252-6888

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012634

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 1 - 0 4 5 1 2 0

【包括委任状番号】 9004879

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 単結晶の製造方法および単結晶

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 種結晶を用いない単結晶の製造方法であって、
多結晶の原料棒を準備する工程、

前記原料棒を長手方向に順次、加熱し溶融して融帯を形成した後に前記融帯を
冷却し凝固させる工程、および

直径が 3 mm 以下のファイバ状に最稠密面と垂直な方位に単結晶を成長させる
工程を含む、単結晶の製造方法。

【請求項 2】 前記単結晶は酸化物単結晶である、請求項 1 に記載の単結晶
の製造方法。

【請求項 3】 前記製造方法はフローティングゾーン法である、請求項 1 ま
たは請求項 2 に記載の単結晶の製造方法。

【請求項 4】 前記製造方法はレーザ加熱ペDESTAL 成長法である、請求項
1 または請求項 2 に記載の単結晶の製造方法。

【請求項 5】 種結晶を用いないで融帯を形成し前記融帯を凝固することに
よって得られた単結晶であって、

直径が 3 mm 以下のファイバ状であり、

最稠密面と垂直な方位に成長させた、単結晶。

【請求項 6】 前記単結晶は酸化物単結晶である、請求項 5 に記載の単結晶

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は単結晶の製造方法および単結晶に関し、特にフローティングゾーン
法、レーザ加熱ペDESTAL 成長法、マイクロ引き下げ法など融液成長で得られる
単結晶の製造方法および単結晶に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電子、高周波、光学などの各種デバイスに使用されている単結晶材料は、チョクラルスキー法（Czochralski 法；以下「C Z 法」という。）などにより育成された大型単結晶から所望のサイズに切り出されて使用されていた。近年、各種デバイスのより高性能化、低コスト化が望まれる中、単結晶の製法に関する検討が急速に進められている。このような背景のもと、直接デバイスサイズに合致したサイズの単結晶を育成する技術が検討されており、その中の一つとして結晶をファイバ形状に育成する技術が注目を浴びている。発明者らも、これまで、フローティングゾーン法（Floating Zone 法；以下「F Z 法」という。）を用いてファイバ状のイットリウム鉄ガーネット（ $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ；以下「Y I G」という。）およびその関連化合物の成長について鋭意検討し、その有用性について示してきた（たとえば、特開平 1 0 - 2 5 1 0 8 8 号参照）。ファイバ状の単結晶を得る方法としては、発明者らが行ってきた F Z 法以外に、レーザ加熱ペDESTAL 成長法（Laser Heated Pedestal Growth 法；以下「L H P G 法」という。）やマイクロ引き下げ法（Micro Pulling Down 法；以下「 μ -P D 法」という。）などがある。

ところで、一般的に単結晶を育成する際には、種結晶を用いて目的とする結晶方位に成長させる。これは、種結晶を用いずに成長を行った場合、単結晶は自然核発生によって生じた核を種として成長するため、その成長方位は全くのランダムとなるが、材料のもつ物性は結晶の方位によって異なるため、目的の方位に成長させることは非常に重要であるからである。そのため、ファイバ状の単結晶の代表的な育成技術である F Z 法、L H P G 法、 μ -P D 法においても、種結晶を用いた結晶育成がなされる。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述の従来の技術では、あらかじめ方位を決定された種結晶の準備が必要など、工程が煩雑になるという問題点があった。特に、化合物を加熱し融解する際に真の融点に達する前に分解し固相とは異なる組成の液相が生じる、いわゆる分解溶融型化合物の結晶育成については、適量の溶剤を用いることが必要となる。ファイバ状の単結晶の場合、溶剤の組成や量を厳密に制御しなけれ

ばならず、単結晶育成に多大な熟練を要するという問題があった。この問題点について、発明者らは、自己調整で生じた融剤を用いた新たな Self-adjusting Solvent FZ 法（以下「SSFZ 法」という。）を考え出し、解決している（特開平 1 0 - 2 5 1 0 8 8 号参照）。しかしながら、SSFZ 法は、通常の結晶育成より多くの時間を要するという欠点を有していた。

【 0 0 0 4 】

それゆえに、この発明の主たる目的は、容易にかつ安定に特定の方位を有する単結晶を製造することができる、単結晶の製造方法を提供することである。

また、この発明の他の目的は、容易にかつ安定に製造され、特定の方位を有する単結晶を提供することである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、ファイバ状の単結晶の育成方位と結晶径との関係について鋭意検討した結果、結晶の直径が 3 mm 以下になると特に種結晶を用いなくても結晶の成長方向に対して垂直方向にある自由表面に結晶の最稠密面（ファセット面）が生じることを発見した。成長方向に垂直な自由表面にファセット面が生じるということは、逆に成長方向にファセット面に垂直な面が現れるということを意味し、すなわち結晶の育成方位が制御されていることを意味する。

この発明にかかる単結晶の製造方法は、種結晶を用いない単結晶の製造方法であって、多結晶の原料棒を準備する工程と、原料棒を長手方向に順次、加熱し溶解して融帯を形成した後に融帯を冷却し凝固させる工程と、直径が 3 mm 以下のファイバ状に最稠密面と垂直な方位に単結晶を成長させる工程とを含む、単結晶の製造方法である。

この発明にかかる単結晶の製造方法では、単結晶はたとえば酸化物単結晶である。

また、この発明にかかる単結晶の製造方法は、たとえばフローティングゾーン法やレーザ加熱ペデスタル成長法である。

この発明にかかる単結晶は、種結晶を用いないで融帯を形成し融帯を凝固することによって得られた単結晶であって、直径が 3 mm 以下のファイバ状であり、

最稠密面と垂直な方位に成長させた、単結晶である。

この発明にかかる単結晶は、たとえば酸化物単結晶である。

【 0 0 0 6 】

この発明にかかる単結晶の製造方法および単結晶では、種結晶を用いなくとも、結晶の成長方向に対して垂直方向にある自由表面に結晶の最稠密面（ファセット面）が生じ、成長方向にファセット面に垂直な面が現れ、結晶の育成方位が制御される。

【 0 0 0 7 】

この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、図面を参照して行う以下の発明の実施の形態の詳細な説明から一層明らかになるう。

【 0 0 0 8 】

【発明の実態の形態】

まず、この発明にかかる磁性酸化物ガーネット単結晶の製造方法について説明する。

【 0 0 0 9 】

多結晶原料棒は、組成式 $(Y, R)_3 Fe_5 O_{12}$ となるように、各種素原料が秤量される。ここで、Rは、Yおよび原子番号57～71の希土類元素のうちから選択される少なくとも1種である。秤量した素原料は、玉石、純水と共にポットに入れられ、約24時間ポットで混合される。混合された原料は、アスピレータで脱水され、乾燥機内で乾燥される。乾燥された原料は、メッシュを通すことによって、粒度が整えられ、電気炉内で仮焼される。仮焼された原料は、粉碎され、有機バインダとよく練り混ぜた後、成型器でファイバ状に成型される。この時のファイバ径は、3mm以下とする。ファイバ状に成型された原料は、再び電気炉内に入れられ焼結され、磁性ガーネット多結晶原料棒Sとして準備される。そして、このように準備された磁性ガーネット多結晶原料棒Sは、たとえば特開平10-251088号に開示されているような図1および図2に示す光学式加熱装置に設置される。

【 0 0 1 0 】

図1は光学式加熱装置の一例を示す垂直断面図解図であり、図2はその水平断

面図解図である。図 1 および図 2 に示す光学式加熱装置 1 0 は、内部に金メッキを施した回転双楕円面鏡 1 2 を含む。回転双楕円面鏡 1 2 は、一直線上に並ぶ 3 つの焦点を有し、中央の 1 つの焦点を通るように多結晶原料棒 S が設置され、他の 2 つの焦点にハロゲンランプ 1 4、1 4 が設置される。そして、ハロゲンランプ 1 4、1 4 から出射された赤外光は、回転双楕円面鏡 1 2 で反射され、多結晶原料棒 S の配置されている焦点位置に集光し多結晶原料棒 S を加熱する。多結晶原料棒 S は、上シャフト 1 6 および下シャフト 1 8 に上下方向に移動できるように設置される。また、上シャフト 1 6、下シャフト 1 8 および多結晶原料棒 S の周囲には石英管 2 0 が配置され、これにより単結晶製造部分の成長雰囲気を任意に調整できるほか、結晶からの蒸発成分が回転双楕円面鏡 1 2 に付着して汚染されるのを防いでいる。雰囲気ガスとしては、たとえば Y I G を製造する場合には酸素ガスが用いられ、R として C e が用いられる場合には窒素ガスや A r ガスなどが用いられる。また、多結晶原料棒 S の配置されている焦点位置にレーザー光が照射されるように、Y A G レーザ 2 2、2 2 が設置される。そのため、多結晶原料棒 S は、加熱源である Y A G レーザ 2 2 からレーザー光が照射され融解する。磁性ガーネットの場合、融点が 1 7 0 0 °C 以上なので、1 7 0 0 °C 以上に加熱できるように、ハロゲンランプ 1 4 や Y A G レーザ 2 2 の出力が適宜選択される。次に、上シャフト 1 6 および下シャフト 1 8 を同期させながら上下方向に移動させることによって、多結晶原料棒 S の融帯 B を移動させて単結晶化する。この時の融帯 B の移動速度は、1 m m / 時間から 3 0 m m / 時間である。

【 0 0 1 1 】

次に、上述の方法で製造した単結晶の実施例などについて説明する。

【 0 0 1 2 】

(実施例 1)

実施例 1 では、図 1 および図 2 に示す光学式加熱装置 1 0 を用いて、直径 3 m m の Y I G 単結晶を製造し、X 線ラウエカメラを用いて方位を測定したところ、成長方位と垂直な方向にある自由界面にファセット面である { 1 1 0 } 面が存在することを確認した。

【 0 0 1 3 】

(実施例 2)

実施例 2 では、図 3 に示すレーザ加熱ペDESTAL 装置を用いて、直径 3 mm の Y I G 単結晶を製造し、X 線ラウエカメラを用いて方位を測定したところ、成長方位と垂直な方向にある自由界面にファセット面である $\{110\}$ 面が存在することを確認した。

【0014】

図 3 に示すレーザ加熱ペDESTAL 装置 30 は、箱型の育成チャンバ 32 を含む。育成チャンバ 32 の上部および下部には、上昇機構 34 および供給機構 36 が設けられる。上昇機構 34 および供給機構 36 には、多結晶原料棒 S が、育成チャンバ 32 内で上下方向に移動できるように設置される。育成チャンバ 32 の横には、炭酸ガスレーザ 38 が配置される。また、育成チャンバ 32 の側部には、炭酸ガスレーザ 38 から照射されるレーザ光を反射するための反射コーン 40 が設けられる。さらに、育成チャンバ 32 内には、レーザ光を反射するための反射鏡 42 およびレーザ光を多結晶原料棒 S に集光するための放物面鏡 44 が設けられる。このレーザ加熱ペDESTAL 装置 30 では、集光されたレーザ光で多結晶原料棒 S を融解し、上昇機構 34 および供給機構 36 で多結晶原料棒 S を上方向に移動させることによって、多結晶原料 S の融帯 B を移動させて単結晶化する。

【0015】

(実施例 3)

実施例 3 では、図 1 および図 2 に示す光学式加熱装置 10 を用いて、直径 3 mm の正方晶チタン酸バリウム (BaTiO_3 ; 以下「BT」という。) 単結晶を製造し、X 線ラウエカメラを用いて方位を測定したところ、成長方位と垂直な方向にある自由界面にファセット面である $\{110\}$ 面が存在することを確認した。

【0016】

(実施例 4)

実施例 4 では、図 1 および図 2 に示す光学式加熱装置 10 を用いて、直径 3 mm の六方晶 BT 単結晶を製造し、X 線ラウエカメラを用いて方位を測定したところ、成長方位と垂直な方向にある自由界面にファセット面である $\{110\}$ 面が

存在することを確認した。

【 0 0 1 7 】

(実施例 5)

実施例 5 では、図 3 に示すレーザ加熱ペDESTAL 装置 3 0 を用いて、直径 3 m m のイットリウムアルミニウムガーネット ($Y_3 A l_5 O_{12}$; 以下「YAG」という。) 単結晶を製造し、X線ラウエカメラを用いて方位を測定したところ、成長方位と垂直な方向にある自由界面にファセット面である { 1 1 0 } 面が存在することを確認した。

【 0 0 1 8 】

(比較例 1)

比較例 1 では、図 1 および図 2 に示す光学式加熱装置 1 0 を用いて、直径 4 m m の Y I G 単結晶を製造し、X線ラウエカメラを用いて方位を測定したところ、成長方位と垂直な方向にある自由界面にファセット面である { 1 1 0 } 面は存在しないことを確認した。

【 0 0 1 9 】

(比較例 2)

比較例 2 では、図 1 および図 2 に示す光学式加熱装置 1 0 を用いて、直径 4 m m の正方晶 B T 単結晶を製造し、X線ラウエカメラを用いて方位を測定したところ、成長方位と垂直な方向にある自由界面にファセット面である { 1 1 0 } 面は存在しないことを確認した。

【 0 0 2 0 】

(比較例 3)

比較例 3 では、図 1 および図 2 に示す光学式加熱装置 1 0 を用いて、直径 4 m m の六方晶 B T 単結晶を製造し、X線ラウエカメラを用いて方位を測定したところ、成長方位と垂直な方向にある自由界面にファセット面である { 1 1 0 } 面は存在しないことを確認した。

【 0 0 2 1 】

(比較例 4)

比較例 4 では、図 3 に示すレーザ加熱ペDESTAL 装置 3 0 を用いて、直径 4 m

mのYAG単結晶を製造し、X線ラウエカメラを用いて方位を測定したところ、成長方位と垂直な方向にある自由界面にファセット面である{110}面は存在しないことを確認した。

【0022】

なお、この発明にかかる単結晶の製造方法は、図1および図2に示す光学式加熱装置10を用いたフローティングゾーン法による単結晶の製造方法や図3に示すレーザ加熱ペDESTAL装置30を用いたレーザ加熱ペDESTAL成長法による単結晶の製造方法以外に、マイクロ引き下げ法による単結晶の製造方法においても適用可能である。

【0023】

また、この発明にかかる単結晶の製造方法および単結晶は、ニオブ酸リチウム(LiNbO_3)やタンタル酸リチウム(LiTaO_3)の単結晶の製造方法および単結晶にも適用可能である。

【0024】

【発明の効果】

この発明によれば、特に種結晶を用いなくても結晶の成長方向に対して垂直方向にある自由表面にファセット面が生じる方向に単結晶が成長するため、特定の方位を有する単結晶を安定かつ容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

光学式加熱装置の一例を示す垂直断面図解図である。

【図2】

図1に示す光学式加熱装置の水平断面図解図である。

【図3】

レーザ加熱ペDESTAL装置の一例を示す図解図である。

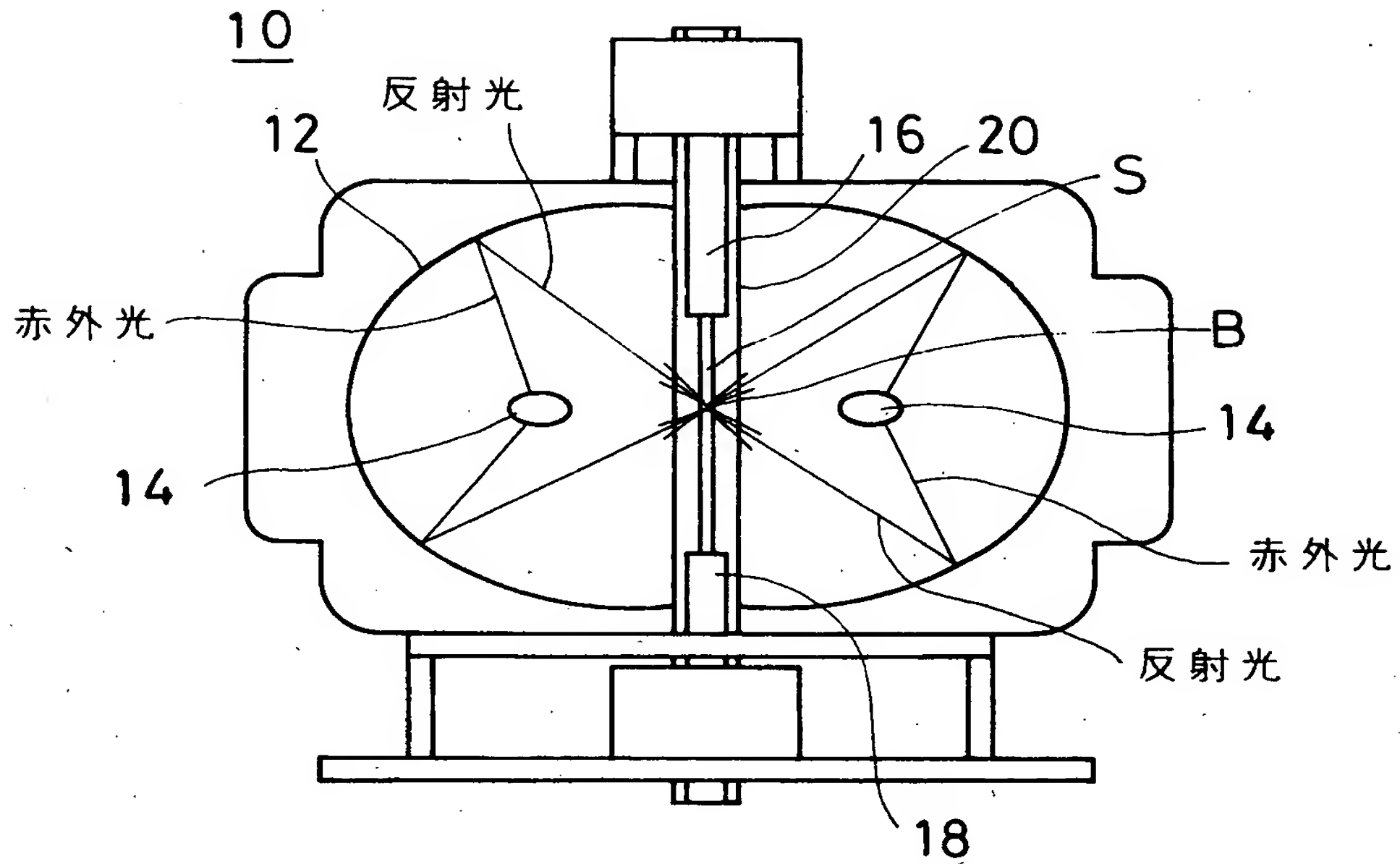
【符号の説明】

- 10 光学式加熱装置
- 12 回転双楯円面鏡
- 14 ハロゲンランプ

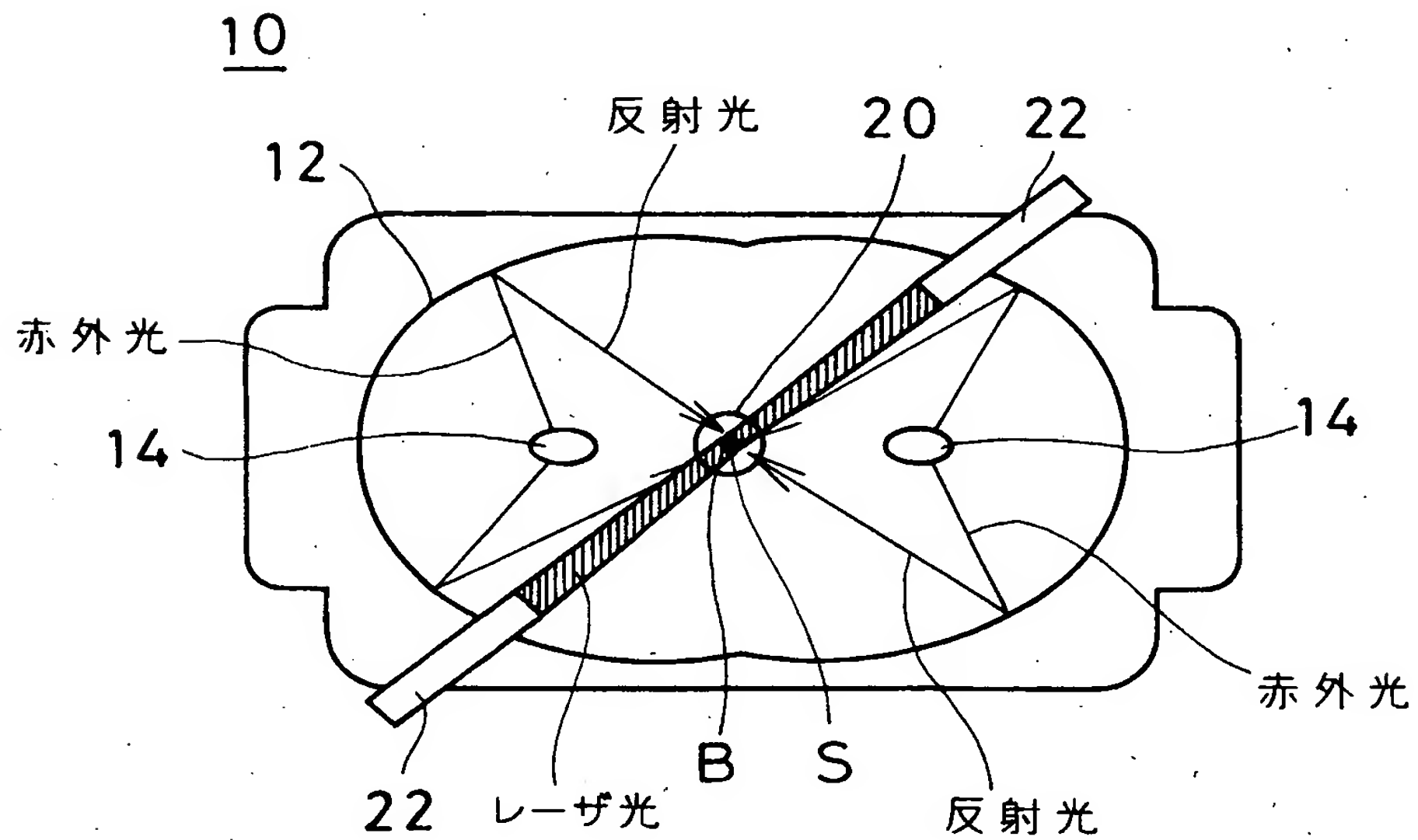
- 1 6 上シャフト
- 1 8 下シャフト
- 2 0 石英管
- 2 2 Y A G レーザ
- 3 0 レーザ加熱ペDESTAL 装置
- 3 2 育成チャンバ
- 3 4 上昇機構
- 3 6 供給機構
- 3 8 炭酸ガスレーザー
- 4 0 反射コーン
- 4 2 反射鏡
- 4 4 放物面鏡
- S 多結晶原料棒
- B 融帯

【書類名】 図面

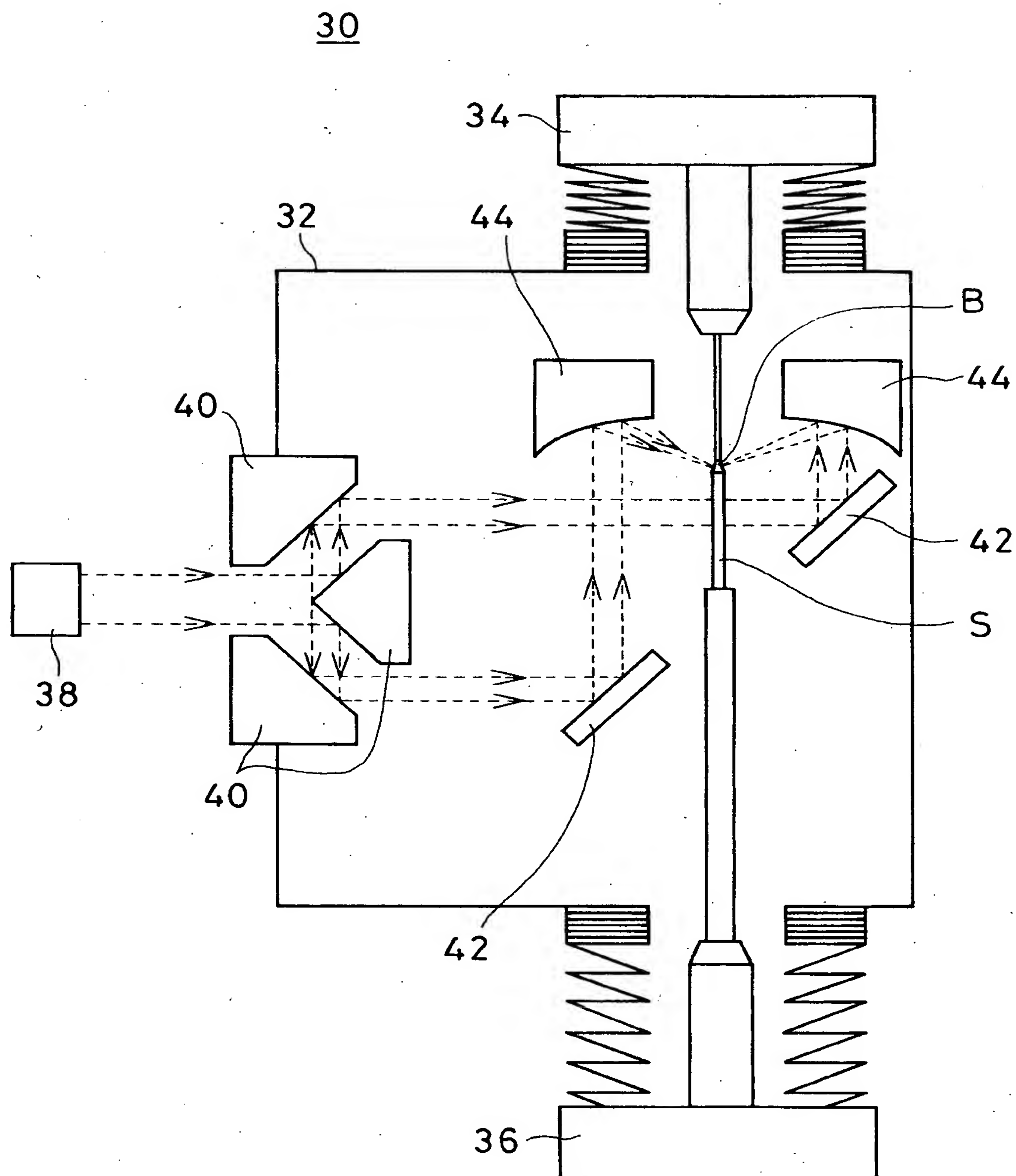
【図1】



【図2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 容易にかつ安定に特定の方位を有する単結晶を製造することができる、単結晶の製造方法を提供する。

【解決手段】 単結晶の製造方法は、種結晶を用いないたとえば酸化物単結晶の製造方法であって、多結晶の原料棒を準備する工程と、原料棒を長手方向に順次、加熱し溶融して融帯を形成した後に融帯を冷却し凝固させる工程と、直径が3 mm以下のファイバ状に最稠密面と垂直な方位に単結晶を成長させる工程とを含む。この単結晶の製造方法は、たとえばフローティングゾーン法やレーザ加熱ペダスタル成長法である。

【選択図】 なし

特 2 0 0 1 - 0 4 5 1 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 2 3 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号

氏 名 株式会社村田製作所